

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 57 077.9

Anmeldetag: 6. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Bayer AG, Leverkusen/DE

Bezeichnung: Schlagzähmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen

IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Brosig

Schlagzähmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen

5 Die Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polyamid-Zusammensetzungen und daraus hergestellte Formteile, die sich insbesondere zur direkten Online-Lackierung ohne vorherige Behandlung des Formteiles mit einem elektrisch leitfähigen Primer-system eignen sowie die online lackierten Formteile.

10 DE-A 101 019 225 beschreibt allgemein Polymer-Zusammensetzungen enthaltend Polyamid, Pfropfpolymerisat, Vinyl(co)polymerisat, Verträglichkeitsvermittler und feinstteilige mineralische Partikel mit anisotroper Partikelgeometrie. In DE-A 101 019 225 wird nicht erwähnt, dass die dort beschriebene Zusammensetzungen online lackiert werden können.

15 Aus der EP 0 202 214 A sind Polymerblends aus einem Polyamid, einem Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat und einem Verträglichkeitsvermittler bekannt. Als Verträglichkeitsvermittler wird ein Copolymer aus einem vinylaromatischen Monomer und Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁ bis C₄-Alkylmethacrylat oder C₁ bis C₄-Alkylacrylat in einem Gewichtsverhältnis von 85:15 bis 15:85 eingesetzt. Durch den
20 Einsatz von Verträglichkeitsvermittlern soll eine erhöhte Schlagzähigkeit erreicht werden. Nachteilig an den in dieser Druckschrift beschriebenen Polymerblends ist, dass sie für Dünnwandapplikationen eine zu geringe Steifigkeit und einen zu hohen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

25 Aus JP 11 241 016.A2 sind Polyamid-Formmassen bekannt, die neben Polyamid kautschukmodifizierte Styrolpolymere, Pfropfpolymere auf Basis von Ethylen/Propylen-Kautschuken und Talk mit einem Teilchendurchmesser von 1 bis 4 µm enthalten.

30 EP-A 0 718 350 beschreibt Polymerblends aus einem kristallinen und einem amorphen bzw. halbkristallinen Polymer sowie 2 bis 7 Gew.-% elektrisch leitfähigem

Kohlenstoff (Ruß) zur Herstellung geformter, thermoplastischer Gegenstände, die in einem weiteren Schritt elektrostatisch lackiert werden. Besonders hoch wärmeformbeständige Polymerblends mit leitfähiger Ausrüstung werden hier nicht beschrieben.

5 In US-A 5 965 206 werden thermoplastische und elastomere antistatisch ausgerüstete Zusammensetzungen beschrieben. Die Antistatika bestehen aus Polyethern, Polyestern, Polyester-Ether Amiden, Polyetherestern oder Mischungen und Copolymeren aus diesen sowie einem organischen oder anorganischem Salz. Als thermoplastische und elastomere Polymeren werden eine Vielzahl von Polymeren aufgeführt. Die
10 Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung wird jedoch nicht beschrieben. Weiterhin werden antistatische Zusammensetzungen aus Polyetheresteramiden und Polyetherestern in WO 02/055411 und EP-A 613 919 beschrieben.

15 Allgemein bekannt ist ferner der Einsatz von feinteiligen anorganischen Materialien in bestimmten Polymer-Zusammensetzungen, insbesondere in Polycarbonat-Zusammensetzungen. Die anorganischen Materialien werden in diesen Zusammensetzungen beispielsweise als Verstärkungsstoff zur Erhöhung der Steifigkeit und Zugfestigkeit, zur Erhöhung der Dimensionsstabilität bei Temperaturschwankungen, zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften oder - in flammwidrigen Materialien - auch als
20 Flammschutzsynergist eingesetzt. Verwendet werden sowohl mineralische als auch künstlich gewonnene Materialien. So werden in der US-A 5 714 537 beispielsweise Polycarbonat-Blends beschrieben, die zur Verbesserung der Steifigkeit und linearen Wärmeausdehnungsfestigkeit bestimmte anorganische Füllstoffe enthalten.

25 Aus der WO 01/34703 sind schlagzähmodifizierte Polyethylenterephthalat/Polycarbonat Blends bekannt, die sich zur Online-Lackierung eignen. Polyamid-Blends werden nicht beschrieben.

30 Bekannt für einige direkt lackierbare online/inline-Anwendungen ist das Noryl® GTX der General Electric Plastics (vgl. EP-A 685 527). Es handelt sich dabei um ein Blend enthaltend Polyamid und Polyphenylenether (PA/PPO Blend).

Karosserieaußenteile aus Kunststoffen müssen in der Regel lackiert werden. Im Falle wagenfarbig eingefärbter Kunststoffe werden die daraus hergestellten Karosserieanbauteile in der Regel mit einer oder mehreren Schichten durchsichtiger Lacke überzogen. Im Falle nicht wagenfarbig eingefärbter Kunststoffe werden die daraus hergestellten Karosserieanbauteile mit mehreren Lackschichten lackiert, wobei mindestens eine der Schichten farbgebend ist (Decklack). Je nach Wärmeformbeständigkeit der Kunststoffe wird hier zwischen unterschiedlichen Verfahren unterschieden, die im Zeitpunkt der Anbringung der Kunststoffanbauteile an das Karosserieaußenteil differieren. Wenn die Kunststoffanbauteile den gesamten Lackierprozeß mit durchlaufen, spricht man allgemein von einer „online“ Lackierung, die die höchste Anforderung an die Wärmeformbeständigkeit des Kunststoffes stellt. Bei der sogenannten „inline“ Lackierung wird das Kunststoffanbauteil nach der sogenannten Kathoden Tauch Lackierung (KTL) an das Karosserieaußenteil montiert und in die Lackierstraße eingebracht. Bei der sogenannten „off-line“ Lackierung wird das gesamte Kunststoffanbauteil außerhalb der Lackierstraße bei geringen Temperaturen lackiert und erst anschließend an das Karosserieaußenteil montiert.

Der „online“-Prozess wird von der Automobilindustrie bevorzugt, da er die Arbeitsschritte minimiert und außerdem die beste Farbanpassung von Kunststoff und Blech erreicht wird. Bei diesem Verfahren werden Temperaturen von bis zu 205°C erreicht, so dass hohe Anforderungen an die Wärmeformbeständigkeit des Formteils gestellt werden.

Wenn es gelingt einen Kunststoff so zu modifizieren, dass sein spezifischer Widerstand so gering wird, dass er, ohne vorherige Behandlung mit einem leitfähigen Primersystem, in der elektrostatischen Lackierung verwendet werden kann, so umgeht man einen Produktionsschritt.

Zusätzliche Anforderungen, die an Karosserieanbauteile aus Kunststoff gestellt werden, sind gute Steifigkeit, geringe thermische Ausdehnung sowie Nachschwin-

dung, gute Oberflächenqualität, gute Lackierbarkeit und gute Chemikalienbeständigkeit. Zudem müssen die zur Herstellung der Karosserieaußenteile verwendeten Formmassen eine gute Fließfähigkeit in der Schmelze aufweisen.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polyamidformmassen mit reduziertem spezifischen Widerstand zur Verfügung zu stellen, die eine Eigenschaftskombination von guter Wärmeformbeständigkeit, Schlagzähigkeit erhöhter Reißdehnung bei gleichzeitig gutem Verarbeitungsverhalten aufweisen.

10 Die Aufgabe wurde gelöst durch eine Polymer-Zusammensetzung enthaltend

(A) 40–99, vorzugsweise 45–95, besonders bevorzugt 50–85, insbesondere 50 bis 80 Gew.-Teile Polyamid

15 (B) 0,5–50, vorzugsweise 1–40, besonders bevorzugt 1–30, insbesondere 5 bis 25 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat

(C) 0,1–30, vorzugsweise 1–20, besonders bevorzugt 2–15, insbesondere 4–13 Gew.-Teile mineralische Partikel

(D) 0–1,5 Gew.-Teile elektrisch leitfähige Kohlenstoffpartikel

20 (E) 0,1–15, vorzugsweise 1–12 besonders bevorzugt 2–10 Gew. Teile enthaltend mindestens ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe der Polyesteretheramide, Polyester-ether-Blockcopolymeren, Polyamid-Polyetherblockpolymere.

25 Die Zusammensetzung kann als weitere Komponenten Verträglichkeitsvermittler (Komponente F) und/oder Vinyl(co)polymerisat (Komponente G) enthalten, Phenol-Formaldehyd-Harz (H) und übliche Polymeradditive (J) enthalten.

30 Vorzugsweise sind Pfropfpolymerisate auf Basis von Ethylen-Propylen Kautschuken (EPR) oder Kautschuken auf Basis Ethylen-Propylen und nichtkonjugiertem Dien (EPDM) gemäß JP 11 24 1016 A2 als Pfropfgrundlage von den Pfropfpolymerisaten gemäß Komponente B der vorliegenden Erfindung ausgenommen.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin auch die Online-lackierten Formteile erhältlich aus den obengenannten Zusammensetzungen.

5 Es wurde gefunden, dass ein Kunststoff mit obiger Zusammensetzung eine ausgezeichnete Wärmeformbeständigkeit zeigt und aufgrund dieser ein Einsatz in „online“-Lackierprozessen gut möglich ist. Außerdem weist er eine Class-A Oberfläche, hohe Steifigkeit und hervorragende Chemikalienresistenz auf.

10 Weiterhin wurde gefunden, dass die Kombination von Leitrußen mit mindestens einem Polymer ausgewählt aus Polyesteretheramiden und Polyether-Ester-Blockcopolymeren für die Leitfähigkeitsausrüstung besonders gut geeignet sind.

15 Die erfindungsgemäß geeigneten Komponenten der Polymer-Zusammensetzung werden nachfolgend beispielhaft erläutert.

Komponente A

20 Erfindungsgemäß geeignete Polyamide (Komponente A) sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

Erfindungsgemäß geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein. Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-25 6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise 30 aus m- und/oder p-Xylylendiamin und/oder Hexamethyldiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexa-methyldiamin und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin

und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

5 Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

10 Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylendi-
amin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyl-
hexamethylendiamin, m- und/oder p-Xylylendiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-
methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexyl-
methan, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-
15 (aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbon-
säuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecan-
dicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und
Terephthalsäure.

20 Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie ϵ -Aminocapronsäure, w-Aminoundecansäure oder w-Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

25 Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Iso-
phthalsäure, Hexamethylendiamin und weiteren Diaminen wie 4,4-Diaminodicyclo-
hexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexa-methylen-
diamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure,
4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und ϵ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-
30 Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthal-

säure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diamin.

5 Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der Stellungsisomeren Diamindicyclohexalmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

70 bis 99 Mol%	des 4,4'-Diamino-Isomeren,
1 bis 30 Mol%	des 2,4'-Diamino-Isomeren und
0 bis 2 Mol%	des 2,2'-Diamino-Isomeren,

10

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

15

Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

20

Die Polyamide können allein oder in beliebiger Mischung untereinander in Komponente A enthalten sein.

Komponente B

25

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisate. Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B umfasst ein statistisches (Co)-polymerisat aus Vinylmonomeren B.1, vorzugsweise gemäß B.1.1 und B.1.2, sowie einen mit Vinylmonomeren, vorzugsweise gemäß B.1.1 und B.1.2 gepfropften Kautschuk B.2. Die Herstellung von B erfolgt in bekannter Weise durch radikalische Polymerisation, z.B. nach einem Emulsions-, Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensions-Polymerisationsverfahren, wie z.B. in den US-A 3 243 481, US-A 3

30

509 237, US-A 3 660 535, US-A 4 221 833 und US-A 4 239 863 beschrieben. Besonders geeignete Pfropfkautschuke sind auch ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A 4 937 285 erhältlich sind.

5

Bevorzugt sind ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-% wenigstens eines Vinylmonomeren B.1 auf 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen B.2 mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< -10^{\circ}\text{C}$.

10

Bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole wie p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, (Meth)acrylsäure- C_1 - C_8 -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und tert.-Butylacrylat. Bevorzugte Monomere B.1.2 sind ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)-

15 Acrylsäure- C_1 - C_8 -alkylester wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren wie Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-maleinimid oder Mischungen davon.

20

Besonders bevorzugte Monomere B.1.1 sind Styrol, α -Methylstyrol und/oder Methylmethacrylat, besonders bevorzugte Monomere B.1.2 sind Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und/oder Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

25

Für die kautschukmodifizierten Pfropfpolymerisate B geeignete Kautschuke B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke. Ebenso sind Komposite aus verschiedenen der genannten Kautschuke als Pfropfgrundlagen geeignet.

30

Bevorzugte Kautschuke B.2 sind Dienkautschuke (z.B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkau-

tschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Vinylmonomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb 10°C, vorzugsweise unterhalb -10°C liegt. Besonders bevorzugt wird reiner Polybutadienkautschuk. Weitere copolymerisierbare Mono-
5 mere können bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30, insbesondere bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf die Kautschukgrundlage B.2) in der Kautschukgrundlage enthalten sein.

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁ bis C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halgoenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat
15 sowie Mischungen dieser Monomeren.

Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfpfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als
20 Pfpfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.% aufweisen.

Weitere geeignete Pfpfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfpfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 und DE-A 3 631 539 beschrieben werden.
25

Der Gelgehalt der Pfpfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).
30

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

5

Die Komponente B kann, falls erforderlich und wenn dadurch die Kautschukeigenschaften der Komponente B.2 nicht beeinträchtigt werden, zusätzlich noch geringe Mengen, üblicherweise weniger als 5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf B.2, vernetzend wirkender ethylenisch ungesättigter Monomeren enthalten. Beispiele für solche vernetzend wirkenden Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Alkylendiol-di(meth)-acrylate, Polyester-di(meth)-acrylate, Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Trivinylcyanurat, Triallylcyanurat, Allyl-(meth)-acrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Triallylphosphat und Diallylphthalat.

15

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

20

Das kautschukmodifizierte Pfropfpolymerisat B wird im Falle der Herstellung mittels Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensionspolymerisation erhalten durch Pfropfpolymerisation von 50 bis 99, bevorzugt 65 bis 98, besonders bevorzugt 75 bis 97 Gew.-Teilen eines Gemischs aus 50 bis 99, bevorzugt 60 bis 95 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.1 und 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-Teilen Monomeren gemäß B.1.2 in Gegenwart von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 35, besonders bevorzugt 2 bis 15, insbesondere 2 bis 13 Gew.-Teilen der Kautschukkomponente B.2.

25

Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der gepfropften Kautschukteilchen weist im Allgemeinen Werte von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,1 bis 5 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 1 μm auf.

5 Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} der resultierenden gepfropften Kautschukteilchen, die mittels Masse- oder Lösungs- oder Masse-Suspensionspolymerisationsverfahren erhältlich sind, (ermittelt durch Auszählung an elektronenmikroskopischen Aufnahmen) liegt im Allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 5 μm , vorzugsweise von 0,8 bis 2,5 μm .

10 Die Pfropfcopolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung untereinander in Komponente B enthalten sein.

15 Komponente B ist in der erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt von 1 bis 40 Gew.-Teilen und ganz besonders bevorzugt von 1 bis 35 Gew.-Teilen enthalten.

Komponente C

20 Erfindungsgemäß geeignete mineralische Partikel sind anorganische Materialien mit schuppen- oder plättchenförmigem sowie faserförmigem Charakter wie Talk, Glimmer/Tonschichtmineralien, Montmorillonit, letztere auch in einer durch Ionenaustausch modifizierten, organophilen Form, weiterhin Kaolin, Vermiculit und Wollastonit

25 Besonders bevorzugt sind Talk und Wollastonit

Unter Talk wird ein natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Talk verstanden. Reiner Talk hat die chemische Zusammensetzung $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und somit einen MgO-Gehalt von 31,9 Gew.-%, einen SiO_2 -Gehalt von 63,4 Gew.-% und
30 einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser von 4,8 Gew.-%. Es handelt sich um ein Silikat mit Schichtstruktur.

Besonders bevorzugt sind Talktypen hoher Reinheit. Diese enthalten beispielsweise einen MgO-Gehalt von 28 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 33 Gew.-%, besonders bevorzugt 30,5 bis 32 Gew.-% und einen SiO₂-Gehalt von 55 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 58 bis 64 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 62,5 Gew.-%. Bevorzugte Talktypen zeichnen sich des Weiteren durch einen Al₂O₃-Gehalt von < 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von < 1 Gew.-%, insbesondere von < 0,7 Gew.-% aus.

Bevorzugte mineralische Partikel sind ferner auch solche mit anisotroper Partikelgeometrie. Darunter werden solche Teilchen verstanden, deren sogenanntes Aspekt-Verhältnis - Verhältnis aus größter und kleinster Partikelabmessung - größer als 1, vorzugsweise größer als 2 und besonders bevorzugt größer als etwa 5 ist. Solche Teilchen sind zumindest im weitesten Sinne plättchen- oder faserförmig. Zu solchen Materialien gehören beispielsweise bestimmte Talke und bestimmte (Alumino)Silicate mit Schicht oder Fasergeometrie wie Bentonit, Wollastonit, Glimmer (Mica), Kaolin, Hydrotalcit, Hektorit oder Montmorillonit.

Vorteilhaft ist insbesondere auch der Einsatz von Talk in Form von feinvermahlenden Typen mit einer mittleren Teilchengröße d₅₀ von < 10 µm, bevorzugt < 5 µm, besonders bevorzugt < 2,5 µm, ganz besonders bevorzugt ≤ 1,5 µm. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Talk mit einer mittleren Teilchengröße d₅₀ von 350 nm bis 1,5 µm.

Bevorzugte Wollastonite haben ein mittleres Aspekt-Verhältnis von >6, insbesondere ≥7 und einen mittleren Faserdurchmesser von 1 bis 15 µm, bevorzugt 2 bis 10 µm, insbesondere von 4 bis 8 µm.

Das mittlere Aspekt-Verhältnis im Sinne der Erfindung ist das Verhältnis der mittleren Länge der Faser zum mittleren Durchmesser.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser im Sinne dieser Erfindung bedeutet den mittleren Teilchendurchmesser d_{50} , ermittelt durch Ultrazentrifugmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782-796.

5 Des Weiteren können die mineralischen Teilchen mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert, beispielsweise silanisiert, sein, um eine bessere Verträglichkeit mit den Polymeren zu erzielen. Auf diese Weise lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen.

10 Wie in der US-A 5 091 461 beschrieben, eignen sich insbesondere längliche oder plattenförmige Materialien mit den angegebenen kleinen Teilchen, verglichen mit fibrillenförmigen oder kugelförmigen Füllstoffen. Hoch bevorzugt sind solche Zusammensetzungen, welche Partikel enthalten, die ein Verhältnis Durchschnittsdurchmesser/Dicke (D/T), gemessen nach der in der US-A 5 714 537 beschriebenen
15 Weise von wenigstens 4, bevorzugt wenigstens 6, mehr bevorzugt wenigstens 7, haben. Hinsichtlich des Maximalwertes für das Verhältnis D/T wurde es als wünschenswert gefunden, einen Wert bis zu und einschließlich 30 zu haben, bevorzugt bis zu und einschließlich 24, mehr bevorzugt bis zu und einschließlich 18, noch mehr bevorzugt bis zu und einschließlich 13 und am meisten bevorzugt bis zu und einschließlich 10.
20

Die mineralischen Partikel können als Pulver, Pasten, Sole Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Ausfällen können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

25 Die Materialien können nach üblichen Verfahren in die thermoplastischen Formmassen eingearbeitet werden, beispielsweise durch direktes Kneten oder Extrudieren von Formmassen und den feinstteiligen anorganischen Pulvern. Bevorzugte Verfahren stellen die Herstellung eines Masterbatch, z.B. in Flammenschutzadditiven und
30 wenigstens einer Komponente der erfindungsgemäßen Formmassen in Monomeren oder Lösungsmitteln, oder die Cofällung von einer thermoplastischen Komponente

und den feinstteiligen anorganischen Pulvern, z.B. durch Cofällung einer wässrigen Emulsion und den feinstteiligen anorganischen Pulvern dar, gegebenenfalls in Form von Dispersionen, Suspensionen, Pasten oder Solen der feinstteiligen anorganischen Materialien.

5

Beispiele für erfindungsgemäß bevorzugt als mineralische Partikel einsetzbare Substanzen sind Tremin® 939-300EST der Quarzwerke GmbH, Frechen, Deutschland (aminosilan-beschichtetes Wollastonit mit einem mittleren Nadeldurchmesser von 3 µm), Finntalc® M30SL der Omya GmbH, Köln, Deutschland (unbeschichteter Talk mit einer Partikelgröße $d_{50} = 8,5 \mu\text{m}$) Wicroll® 40PA der Omya GmbH, Köln, Deutschland (silanisierter Wollastonit mit einer Partikelgröße $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) sowie Burgess® 2211 der Omya GmbH, Köln, Deutschland (aminosilan-beschichtetes Aluminiumsilikat mit einer Partikelgröße $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$), Naintsch A3 (siehe Beispiele, Komponente C1), Nyglos® 4-10013 (Siehe Beispiele C2).

10

15

Die mineralischen Partikel der Komponente C können in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer Menge von vorzugsweise bis zu 30 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-Teilen und, falls enthalten, bevorzugt von 1,5 bis 13 Gew.-Teilen, enthalten sein.

20

Komponente D

25

Als Komponente D) können die Zusammensetzungen erfindungsgemäß teilchenförmige Kohlenverbindungen wie Ruß, der zur Herstellung von Leitfähigkeit geeignet ist und vom Fachmann auch als Leitfähigkeitsruß bezeichnet wird, Graphitpulver und/oder Kohlenstoff-Nanofibrillen enthalten.

30

Bei Graphitpulvern handelt es sich im Sinne der vorliegenden Erfindung um zerkleinerten Graphit. Unter Graphit versteht der Fachmann eine Modifikation des Kohlenstoffs wie sie beispielweise in A.F. Hollemann, E. Wieberg, N. Wieberg,

„Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 91.-100. Aufl., S. 701-702 beschrieben ist. Graphit besteht aus planaren Kohlenstoffschichten, die übereinander angeordnet sind. Graphit kann erfindungsgemäß beispielsweise durch Mahlen zerkleinert werden. Die Partikelgröße liegt im Bereich von bis $0,1\text{ }\mu\text{m}$ – 1 mm , bevorzugt im Bereich von
5 1 bis $300\text{ }\mu\text{m}$, am meisten bevorzugt im Bereich von 2 bis $20\text{ }\mu\text{m}$.

Bei erfindungsgemäßen Leitfähigkeitsrußen liegt die Primärteilchengröße zwischen $0,005$ und $0,2\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt zwischen $0,01$ und $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Die Dibutylphthalat-Adsorption der Leitfähigkeitsruße liegt zwischen 40 und 1000 ml pro 100 g Ruß, bevorzugt zwischen 90 und 600 ml pro 100 g Ruß. Auf der Rußoberfläche können
10 eine Vielzahl von sauerstoffhaltigen Gruppen, wie zum Beispiel Carboxyl-, Lactol-, Phenolgruppen, chinoide Carbonylgruppen und/oder Pyronstrukturen befinden.

Leitfähigkeitsruße können beispielsweise aus Acetylen, aus Synthesegas oder aus
15 dem Furnace-Process aus Öl, Trägergase und Luft hergestellt werden. Herstellungsprozesse sind beispielsweise in R.G. Gilg, „Ruß für leitfähige Kunststoffe“ in: Elektrisch leitende Kunststoffe, Hrsg.: H.J. Mair, S. Roth, 2. Aufl., Carl Hanser Verlag, 1989, München, Wien, S. 21 – 36 und darin zitierter Literatur beschrieben.

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Ruße und/oder Graphite kann vor, während oder
20 nach der Polymerisation der Monomere zum Thermoplasten der Komponente A) erfolgen. Erfolgt die Zugabe der erfindungsgemäßen Ruße und/oder Graphite nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Thermoplastenschmelze in einem Extruder oder in einem Knetter. Erfindungsgemäß können die Ruße und/oder
25 Graphite auch als hochkonzentrierte Masterbatche in Thermoplasten, die bevorzugt aus der Gruppe der als Komponente A) eingesetzten Thermoplaste gewählt werden, zudosiert werden. Die Konzentration der Ruße und/oder Graphite des in den Masterbatchen liegt im Bereich von 5 bis 70, bevorzugt 8 bis 50, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 30 Gew.-% (bezogen auf das Masterbatch). Erfindungsgemäß
30 können die Ruße und/oder Graphite zur besseren Dosierbarkeit auch mit Bindemitteln wie beispielsweise Wachsen, Fettsäureestern oder Polyolefinen versetzt sein. Erfin-

dungsgemäß können die Ruße und/oder Graphite auch mit oder ohne zusätzlichen Bindemitteln beispielsweise durch Press- oder Druckverfahren pelletisiert oder granuliert sein, was ebenfalls der besseren Dosierbarkeit dient.

- 5 Erfindungsgemäße Kohlenstoff-Nanofibrillen haben typischerweise die Form von Röhren, die aus Graphit-Schichten gebildet werden. Die Graphitlagen sind in konzentrischer Art um die Zylinderachse angeordnet.

10 Kohlenstoff-Nanofibrillen haben einen Längen-zu-Durchmesserverhältnis von wenigstens 5, vorzugsweise von mindestens 100, besonders bevorzugt von mindestens 1000. Der Durchmesser der Nanofibrillen liegt typischerweise im Bereich von 0,003 bis 0,5 μm , vorzugsweise im Bereich von 0,005 bis 0,08 μm , besonders bevorzugt im Bereich von 0,006 bis 0,05 μm . Die Länge der Kohlenstoff-Nanofibrillen beträgt typischerweise 0,5 bis 1000 μm , vorzugsweise 0,8 bis 100 μm ,
15 besonders bevorzugt 1 bis 10 μm . Die Kohlenstoff-Nanofibrillen besitzen einen hohlen, zylinderförmigen Kern, um den die Graphitlagen formal gewickelt sind. Dieser Hohlraum hat typischerweise einen Durchmesser von 0,001 bis 0,1 μm , bevorzugt einen Durchmesser von 0,008 bis 0,015 μm . In einer typischen Ausführungsform der Kohlenstoff-Nanofibrillen besteht die Wand der Fibrille um den
20 Hohlraum beispielsweise aus 8 Graphitlagen. Die Kohlenstoff-Nanofibrillen können dabei als Aggregate von bis zu 1000 μm Durchmesser, vorzugsweise bis zu 500 μm Durchmesser aus mehreren Nanofibrillen vorliegen. Die Aggregate können die Form von Vogelnestern, von gekämmtem Garn oder von offenen Netzstrukturen besitzen.

- 25 Die Zugabe der Kohlenstoff-Nanofibrillen kann vor, während oder nach der Polymerisation der Monomere zum Thermoplasten der Komponente A) erfolgen. Erfolgt die Zugabe der erfindungsgemäßen Nanofibrillen nach der Polymerisation, so erfolgt sie vorzugsweise durch Zugabe zur Thermoplastenschmelze in einem Extruder oder in einem Knetter. Durch den Compoundiervorgang im Knetter oder Extruder können insbesondere
30 die bereits beschriebenen Aggregate weitgehend oder sogar vollständig zer-

kleinert werden und die Kohlenstoff-Nanofibrillen in der Thermoplastenmatrix dispergiert werden.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform können die Kohlenstoff-Nanofibrillen als hochkonzentrierte Masterbatche in Thermoplasten, die bevorzugt aus der Gruppe der als Komponente A) eingesetzten Thermoplaste gewählt werden, zudosiert werden. Die Konzentration der Kohlenstoff-Nanofibrillen in den Masterbatches liegt im Bereich von 5 bis 50, bevorzugt 8 bis 30, besonders bevorzugt im Bereich von 12 bis 22 Gew.-%. Die Herstellung von Masterbatches ist beispielsweise in US-A 5 643 502 be-
10 beschrieben. Durch den Einsatz von Masterbatches kann insbesondere die Zerkleinerung der Aggregate verbessert werden. Die Kohlenstoff-Nanofibrillen können bedingt durch die Verarbeitung zur Formmasse bzw. Formkörper in der Formmasse bzw. im Formkörper kürzere Längenverteilungen als ursprünglich eingesetzt aufweisen.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform können auch Mischungen aus den einzelnen Komponenten verwendet werden.

20

Erfindungsgemäße Leitfähigkeitsruße können beispielsweise unter dem Namen Ketjenblack® von der Fa AKZO Nobel, unter dem Namen Vulcan® von der Fa. Cabot oder unter dem Namen Printex® von der Fa. Degussa bezogen werden.

25

Erfindungsgemäße Graphite können als Pulver beispielsweise von der Fa. Vogel & Prenner Nachf., Wiesbaden, Deutschland bezogen werden.

30

Kohlenstoff-Nanofibrillen werden beispielsweise von der Fa. Hyperion Catalysis oder der Fa. Applied Sciences Inc. angeboten. Die Synthese der Kohlenstoff-Nanofibrillen erfolgt beispielsweise in einem Reaktor, der ein Kohlenstoff enthaltendes Gas und einen Metallkatalysator enthält, wie es z.B. in US-A 5 643 502 beschrieben wird.

Komponente E

Bevorzugte Polyester-ether-Blockcopolymere enthalten das Reaktionsprodukt von Ethylenglykol, Terephthalsäure oder Dimethylterephthalat und Polyethylenglykol. Polyester-ether-Copolymere sind beispielsweise in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 12, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1988, Seiten 49-52 beschrieben.

Bevorzugte Polyetheresteramide sind Blockcopolymere, in dem die Polyether-Segmente Polyethylenglykol-Einheiten mit einem Molekulargewicht M_n von 200 bis 6 000 Dalton sind und die Polyamid-Segmente ein Molekulargewicht M_n im Allgemeinen von 200 bis 6000 Dalton aufweisen. Das Blockcopolymer enthält vorzugsweise 4 bis 14 Polyamid-Segmente. Geeignete Polyetheresteramide sind beispielsweise in EP-A 613 919 beschrieben. Als Polyamide-Segmente kommen die bei der Beschreibung der Komponente A) genannten Polyamide in Frage.

Die Polymere gemäß Komponente E) werden vorzugsweise in Form von antistatischen Zubereitungen, die beispielsweise zusätzlich anorganische oder organische Salze enthalten können, eingesetzt. Solche antistatischen Zubereitungen oder antistatischen Mittel sind u.a. in WO 02/055411 und US-A 5,965,206 sowie den darin zitierten Referenzen beschrieben.

WO 02/055411 und US-A 5,965,206 werden explizit als Offenbarung in die vorliegende Anmeldung aufgenommen.

Solche antistatischen Zusammensetzungen sind z.B. unter den Namen Irgastat® P 18 und Irgastat® P 22 kommerziell bei der Ciba Specialty Chemicals Company erhältlich.

Antistatische Mischungen bzw. Zubereitungen enthalten vorzugsweise anorganische Salze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , NaClO_4 , LiBF_4 , NaBF_4 , KBF_4 , NaCF_3SO_3 , KClO_4 , KPF_6 , KCF_3SO_3 , $\text{KC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$,

$\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{PF}_6)_2$ oder $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, die im Allgemeinen im Polyetheresteramid, Polyether-Ester-Blockcopolymeren bzw. Polyamid-Polyetherblockcopolymeren oder Mischungen hieraus komplexiert oder solvatisiert vorliegen.

5

Geeignete organische Salze sind vorzugsweise ausgewählt aus organischen Zink-, Barium-, Cadmium-, Aluminium-, Calcium-, Magnesium- oder einem seltenen Erdmetall-Salzen, mit aliphatischen gesättigten C_2 - C_{22} -Carboxylaten, aliphatischen ungesättigten C_3 - C_{22} -Carboxylaten, aliphatischen C_2 - C_{22} -Carboxylaten, welche durch mindestens eine Hydroxyl-Gruppe substituiert sind oder deren Kette durch mindestens ein Sauerstoff-Atom unterbrochen ist, ferner cyclischen oder bicyclischen C_5 - C_{22} -Carboxylaten, jeweils unsubstituiertes oder durch mindestens eine OH-Gruppe und/oder C_1 - C_{16} -Alkyl substituiertes Phenylcarboxylat, Phenyl- C_1 - C_{16} -alkylcarboxylat, Naphthyl- C_1 - C_{16} -alkylcarboxylat oder unsubstituiertes oder durch C_1 - C_{12} -Alkyl substituiertes Phenolat. Mischungen dieser Salze sind ebenfalls geeignet.

15

Besonders bevorzugte antistatische Zubereitungen sind Mischungen enthaltend

20

1. ein organisches faserförmiges oder faserbildendes Polymer wie Polyamid, Copolyamid, Polyester, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäureester, modifizierte Cellulose, und weiterhin solche, die in US-A 5,965,206, Spalte 6, Zeile 10 bis 17 aufgezählt sind. Als faserförmiges Material wird bevorzugt Polyester, Polyamid 4,6, Polyamid 6,6, Polyamid 6 oder Copolyamid 6/6,6 eingesetzt.

25

2. die als Komponente E) genannten Copolymere und
3. oben genannte organische oder anorganische Salze oder Mischungen davon.

30

Komponente F

Als Verträglichkeitsvermittler werden vorzugsweise thermoplastische Polymere mit polaren Gruppen eingesetzt.

5

Erfindungsgemäß kommen dem gemäß Polymere zum Einsatz, die

F.1 ein vinylaromatisches Monomer,

10

F.2 wenigstens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe C₂ bis C₁₂-Alkylmethacrylate, C₂ bis C₁₂-Alkylacrylate, Methacrylnitrile und Acrylnitrile und

F.3 α,β -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride enthalten.

15

Als vinylaromatische Monomere F.1 ist Styrol besonders bevorzugt.

Für die Komponente F.2 ist besonders bevorzugt Acrylnitril.

20

Für α,β -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride F.3 ist besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid.

25

Vorzugsweise werden als Komponente F.1, F.2 und F.3 Terpolymere der genannten Monomeren eingesetzt. Demgemäß kommen vorzugsweise Terpolymere von Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid zum Einsatz. Diese Terpolymere tragen insbesondere zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Reißdehnung bei. Die Menge an Maleinsäureanhydrid in dem Terpolymer kann in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise beträgt die Menge 0,2 bis 5 Mol%. Besonders bevorzugt sind Mengen zwischen 0,5 und 1,5 Mol%. In diesem Bereich werden besonders gute mechanische Eigenschaften bezüglich Zugfestigkeit und

30

Reißdehnung erzielt.

Das Terpolymer kann in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Eine geeignete Methode ist das Lösen von Monomerkomponenten des Terpolymers, z.B. des Styrols, Maleinsäureanhydrids oder Acrylnitrils in einem geeigneten Lösemittel, z.B. Methylethylketon (MEK). Zu dieser Lösung werden ein oder gegebenenfalls mehrere chemische Initiatoren hinzugesetzt. Geeignete Initiatoren sind z.B. Peroxide. Sodann wird das Gemisch für mehrere Stunden bei erhöhten Temperaturen polymerisiert. Anschließend werden das Lösemittel und die nicht umgesetzten Monomere in an sich bekannter Weise entfernt.

Das Verhältnis zwischen der Komponente F.1 (vinylaromatisches Monomer) und der Komponente F.2, z.B. dem Acrylnitrilmonomer in dem Terpolymer liegt vorzugsweise zwischen 80:20 und 50:50. Um die Mischbarkeit des Terpolymers mit dem Pfropfcopolymer B zu verbessern, wird vorzugsweise eine Menge an vinylaromatischen Monomer F.1 ausgewählt, die der Menge des Vinylmonomeren B.1 in dem Pfropfcopolymer B entspricht.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verträglichkeitsvermittler F sind in den EP-A 785 234 und EP-A 202 214 beschrieben. Erfindungsgemäß bevorzugt sind insbesondere die in der EP-A 785 234 genannten Polymere.

Die Verträglichkeitsvermittler können in Komponente F allein oder in beliebiger Mischung untereinander enthalten sein.

Eine weitere, als Verträglichkeitsvermittler besonders bevorzugte Substanz ist ein Terpolymer von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 2,1:1 enthaltend 1 Mol% Maleinsäureanhydrid.

Die Menge der Komponente F in den erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen liegt vorzugsweise zwischen 0,5 und 30 Gew.-Teilen, insbesondere zwischen 1 und 20 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 Gew.-Teilen. Höchst bevorzugt sind Mengen zwischen 3 und 7 Gew.-Teilen.

Komponente G

5 Die Komponente G umfasst ein oder mehrere thermoplastische Vinyl(Co)Polymerisate.

10 Geeignete Vinyl(Co)Polymerisate für Komponente G sind Polymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

15 G.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten (wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

20 G.2 1 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester (wie Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat) und/oder Imide ungesättigter Carbonsäuren (z.B. N-Phenylmaleinimid).

25 Die (Co)Polymerisate G sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus G.1 Styrol und G.2 Acrylnitril.

30 Die (Co)Polymerisate G sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekular-

gewichte Mw (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

5 Die Vinyl(Co)Polymerisate können in Komponente G allein oder in beliebiger Mischung untereinander enthalten sein.

10 Die Komponente G ist in der Polymer-Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-Teilen, insbesondere von 0 bis 25 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt von 0 bis 20 Gew.-Teilen, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-Teilen enthalten.

Komponente H

15 Erfindungsgemäße Phenol-Formaldehyd-Harze werden durch Kondensationsreaktion aus Phenolen mit Aldehyden, bevorzugt Formaldehyd, durch Derivatisierung der dabei resultierenden Kondensate oder durch Addition von Phenolen an ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Acetylen, Terpene etc. hergestellt

20 Die Kondensation kann dabei sauer oder basisch erfolgen und das Molverhältnis von Aldehyd zu Phenol von 1:0,4 bis 1:2,0 betragen. Hierbei fallen Oligomere bzw. Polymere mit einer Molmasse von 150 – 5000 g/Mol an. Die Harze sind bekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar.

25 Bevorzugt enthalten die Zusammensetzungen Phenol-Formaldehyd-Harze, die im Allgemeinen in einer Menge von bis zu 15 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 12 und insbesondere 2 bis 8 Gew.-Teile, zugesetzt werden.

Komponente J

30 Die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen können übliche Additive, wie Flammenschutzmittel, Anti-Dripping-Mittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, verschieden

von Komponente C und D, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, verschieden von Komponente E, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

5 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können im Allgemeinen 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-Zusammensetzung, Flammenschutzmittel enthalten. Beispielfhaft werden als Flammenschutzmittel organische Halogenverbindungen wie Decabrombisphenylether, Tetrabrombisphenol, anorganische Halogenverbindungen wie Ammoniumbromid, Stickstoffverbindungen wie Melamin, Melaminformaldehyd-Harze, anorganische Hydroxidverbindungen wie Mg-Al-Hydroxid, anorganische Verbindungen wie Aluminiumoxide, Titandioxide, Antimonoxide, Barium-metaborat, Hydroxoantimonat, Zirkonoxid, Zirkonhydroxid, Molybdänoxid, Ammoniummolybdat, Zinnborat, Ammoniumborat und Zinnoxid sowie Siloxanverbindungen genannt.

15

Als Flammschutzverbindungen können ferner Phosphorverbindungen, wie sie in der EP-A 363 608, EP-A 345 522 und/oder EP-A 640 655 beschrieben sind, eingesetzt werden.

20

Als weitere Füll- und Verstärkungsmaterialien kommen beispielsweise Glasfasern, gegebenenfalls geschnitten oder gemahlen, Glasperlen und Glaskugeln in Frage.

Alle Gewichtsteil-Angaben in dieser Anmeldung sind so zu normieren, dass die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten gleich 100 gesetzt wird.

25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert, wobei das Entformungsmittel in Form einer koagulierten Mischung eingesetzt wird.

30

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

5 Die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen können zur Herstellung von Formteilen jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formteile durch Spritzguss hergestellt werden. Beispiele für Formteile sind: Gehäuseteile jeder Art, beispielsweise für Haushaltsgeräte wie Elektrorasierapparate, Flatscreens, Monitore, Drucker, Kopierer oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz- und
10 Schienenfahrzeuge. Sie sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik einsetzbar, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polymer-Zusammensetzungen beispielsweise zur Herstellung von folgenden Formteilen verwendet werden:

15 Innenausbauteile für Schienenfahrzeuge, Schiffe, Busse, andere Kraftfahrzeuge und Luftfahrzeuge, Radkappen, Gehäuse von Kleintransformatoren enthaltenden Elektrogeräten, Gehäuse für Geräte zur Informationsverbreitung und -Übermittlung, Flächige Wandelemente, Gehäuse für Sicherheitseinrichtungen, Heckspoiler und
20 andere Karosserieteile für KFZ, Wärmeisolierte Transportbehältnisse, Vorrichtung zur Haltung oder Versorgung von Kleintieren, Abdeckgitter für Lüfteröffnungen, Formteile für Garten- und Gerätehäuser, Gehäuse für Gartengeräte.

Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formteilen durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.
25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Herstellung von Formteilen jeglicher Art, vorzugsweise der oben genannten, sowie die Formteile aus den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen.
30

Aufgrund der ausgezeichneten Online-Lackierbarkeit sind die online-lackierten Formteile, vorzugsweise online-lackierte Kfz-Außenteile, beispielsweise Radkästen, Kotflügel, Spiegelaußengehäuse etc., ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

Entsprechend den Angaben der Tabelle 1 werden die Zusammensetzungen hergestellt, zu Prüfkörpern weiterverarbeitet und geprüft.

5

Komponente A1

Polyamid 6.6 (Ultramid® A 3, BASF, Ludwigshafen).

10

Komponente A2

Noryl® GTX 974, General Electric Plastics, Bergen op Zoomen, Niederlande.

Komponente B

15

Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen eines Copolymerisats aus Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmig vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,28 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

20

Komponente C1

Naintsch A3 (Naintsch Mineralwerke GmbH, Graz, Österreich)

Talk mit einem mittleren Partikeldurchmesser (d_{50}) lt. Herstellerangabe von $1,2 \mu\text{m}$.

25

Komponente C2

Nyglos® 4-10013 (silanisierter Wollastonit mit einer Partikelgröße lt. Herstellerangabe von $4,8 \mu\text{m}$) NYCO Minerals Inc. Willsboro, N.Y. USA.

30

Komponente D

Ketjenblack® EC 600 (Akzo Nobel, Verkaufsbüro Düren, 52349 Düren, Deutschland
(elektrisch leitfähiger Ruß)

5

Komponente E

Irgastat® P 22, Ciba Speciality Chemicals, Schweiz.

10

Komponente F

Terpolymer von Styrol und Acrylnitril mit einem Gewichtsverhältnis von 2,1:1 ent-
haltend 1 Mol% Maleinsäureanhydrid.

15

Komponente G

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat mit einem Styrol/Acrylnitril-Gewichtsverhältnis
von 72:28 und einer Grenzviskosität von 0,55 dl/g (Messung in Dimethylformamid
bei 20°C).

20

Komponente H

Rhenosin® RB (Phenol-Formaldehyd-Harz), Rhein Chemie Rheinau GmbH,
Mannheim

25

Komponente J

Additive s. Tabelle 1

Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten der Zusammensetzungen erfolgt auf einem 3-l-Innenkneteter. Die Formkörper werden auf einer Spritzgießmaschine Typ Arburg
5 270 E bei 280°C hergestellt.

Die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit Vicat B erfolgt nach ISO 306 an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm.

10 Die Schlagzähigkeit a_n wird gemäß ISO 180/1 U bestimmt.
Der MVR (Melt Volume Rate) wird gemäß ISO 1133 bei 280°C unter Verwendung einer Stempellast von 5 kg bestimmt.
Der Oberflächenwiderstand wird nach DIN IEC 60167 bestimmt.
Die Reißdehnung wird im Zugversuch nach ISO 527 bestimmt.

15

Die Ergebnisse der einzelnen Tests sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 Zusammensetzung und Eigenschaften (Angaben in Gew.-Teilen)

Beispiel/ Komponenten		1	2	3	Vergleich 1	Vergleich 2
A1	Polyamid 6,6	57,47	55,15	56,77	57,65	59,32
B	Pfopfpolymerisat	17,49	17,14	17,29	17,11	18,61
C1	Talk	7,32	8,07		7,79	7,79
C2	Wollastonit	-	-	8,35	-	-
D	Ruß	1,32		1,39	5	1,84
E	Antistatikadditiv	4,70	9,09	4,64	-	-
F	Verträglichkeitsvermittler	4,51	4,19	4,46	4,8	4,8
G	Styrol/Acrylnitril Copolymer	2,48	1,79	2,45	2,64	2,64
H	Phenol-Formaldehydharz	3,23	3,22	3,20	3,45	3,45
J1	Entformungsmittel	0,24	0,22	0,22	0,24	0,24
J2	Stabilisatoren	1,24	1,32	1,23	1,32	1,32
Eigenschaften						
Reißdehnung	%	15,2	19,5	15,2	11,3	18,7
a _n (RT)	KJ/m ²	64,4	69,3	66,2	44,3	56,8
(-30°C)	KJ/m ²	47	54,2	44,5	31,6	29,2
Oberflächenwiderstand	Ω	2,9E+11	3,9E+11	1,8E+12	2,8 E+5	1,1E+16
MVR	cm ³ /(10 min)	13	14	14	n.m. ¹⁾	1,2
Vicat B	°C	156	152	153	158	156

1) n.m.: nicht messbar

Der Einsatz der Komponente E zeigt positive Eigenschaften in Bezug auf die Zähigkeit der Formmasse sowie auf das Fließverhalten. In Beispiel 1 wirkt sich die Kombination von E und D positiv aus. Beim Einsatz von vergleichbaren Mengen an Ruß (Vergleichsbeispiel 1) zu Komponente E in Beispiel 1 wird zwar ein sehr guter
5 Oberflächenwiderstand erreicht, allerdings sinkt der MVR-Wert so stark ab, dass man ihn unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr bestimmen kann. Bei einem Einsatz von weniger Ruß (Vergleichsbeispiel 2) ist der Oberflächenwiderstand sehr hoch und zusätzlich ist der MVR-Wert im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 deutlich niedriger.

10

Die vorteilhaften Eigenschaften wie in Beispiel 1 zeigen sich auch mit Wollastonit als Füllstoff (Beispiel 3)

Der Wert des Oberflächenwiderstandes in den Beispielen 1, 2 und 3 ist für eine
15 elektrostatische Lackierung eines Formteiles ohne vorherige Behandlung mit einem Leitprimer ausreichend.

Patentansprüche

1. Polymer-Zusammensetzung enthaltend

- 5 A) 40 bis 99 Gew.-Teile Polyamid,
 B) 0,5 bis 50 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat,
 C) 0,1 bis 30 Gew.-Teile mineralische Partikel,
 D) 0 bis 1,5 Gew.-Teile elektrisch leitfähige Kohlenstoffpartikel
 E) 0,1 bis 15 Gew.-Teile mindestens ein Polymer ausgewählt aus der
10 Gruppe der Polyesteretheramide, Polyester-ether-Blockcopolymere
 und Polyamid-Polyester-Blockpolymere.

- 15 2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend als weitere Komponenten
 mindestens eine ausgewählt aus der Gruppe der Verträglichkeitsvermittler,
 Vinyl(Co)polymerisate, Phenol-Formaldehyd-Harze und Polymer-Additive.

- 20 3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend 50 bis 85 Gew.-Teile Poly-
 amid A), 1 bis 30 Gew.-Teile Pfropfpolymerisat B), 1 bis 20 Gew.-Teile
 mineralische Partikel C) und 1 bis 12 Gew.-Teile mindestens ein Polymer
 ausgewählt aus der Gruppe der Polyesteretheramide, Polyether-Ester-Block-
 copolymere und Polyamid-Polyester-Blockpolymere.

- 25 4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 enthaltend bis zu 30 Gew.-Teilen
 Vinyl(co)polymere aus

F.1 ein vinylaromatisches Monomer,

F.2 wenigstens ein Monomer ausgewählt aus der Gruppe C₂ bis C₁₂-
Alkylmethacrylate, C₂ bis C₁₂-Alkylacrylate, Methacrylnitrile und
30 Acrylnitrile und

F.3 α,β -ungesättigte Komponenten enthaltend Dicarbonsäureanhydride.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend Pfpfopolymerisat von wenigstens einem Monomer ausgewählt aus

5

B.1.1 Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder alkylkernsubstituierte Styrole (Meth)Acrylsäure- C_1 - C_8 -Alkylester und

B.1.2 ungesättigten Nitrilen, (Meth)Acrylsäure- C_1 - C_8 -alkylester und Derivaten ungesättigter Carbonsäuren auf

10

eine Pfpfgrundlage mit einer Glasübergangstemperatur $\leq 10^\circ\text{C}$.

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, wobei die Pfpfgrundlage ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk der Gruppe der Dienkautschuke, Copolymerisate von Dienkautschuken Acrylatkautschuke, Polyurethansilikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

15

7. Zusammensetzung gemäß Anspruch 5, wobei die Pfpfgrundlage ausgewählt ist aus mindestens einem Kautschuk bestehend aus Dienkautschuken, Copolymerisaten von Dienkautschuken und Acrylatkautschuken, wobei Ethylen/Propylen-Kautschuke ausgenommen sind.

20

8. Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei die Pfpfgrundlage Polybutadien ist.

25

9. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei elektrisch leitfähige Kohlenstoffpartikel ausgewählt sind aus mindestens einem aus der Gruppe der Ruße, Graphite und Kohlenstoff-Nanofibrillen.

30

10. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei mineralische Partikel ausgewählt sind aus mindestens einem aus Talk, Glimmer, Tonschichtmineralien, Montmorillonit, Kaolin, Vermiculit, Wollastonit.
- 5 11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, enthaltend Talk oder Wollastonit
12. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, enthaltend 1 bis 12 Gew.-Teile Phenol-Formaldehyd-Harz.
- 10 13. Verwendung der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, zur Herstellung von Formteilen.
14. Formteile enthaltend eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1.
- 15 15. Online-lackierte Formteile enthaltend eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1.

Schlagzähmodifizierte Polymer-Zusammensetzungen

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft leitfähige, schlagzähmodifizierte Polyamid-Zusammensetzungen und daraus hergestellte Formteile, die sich insbesondere zur Online-Lackierung eignen sowie die online lackierten Formteile.